

Hoy en día los materiales ferroeléctricos se usan ampliamente en memoria no volátiles y otros dispositivos. Esto se debe a que permiten excelentes prestaciones como bajo consumo de potencia, alta velocidad y no volatilidad. Sin embargo, la presencia de plomo en la mayoría de los dispositivos comerciales es un gran problema. Por ello es necesario disponer de materiales ferroeléctricos alternativos. En esta tesis investigamos dos materiales ferroeléctricos sin plomo, titanato de bario (BaTiO_3) y óxido de zirconio y hafnio ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$), con el objetivo de integrarlos epitaxialmente en silicio.

Mediante la técnica de depósito con láser pulsado hemos integrado epitaxialmente capas finas de BaTiO_3 en $\text{Si}(001)$, usando la heteroestructura $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ como *buffer layer* y desarrollado una nueva ingeniería de deformación de red cristalina, *strain*. La estrategia de *strain* se basa en variar los parámetros de depósito (temperatura de sustrato, presión de oxígeno y velocidad de crecimiento), de modo que se controle el balance entre termodinámica y cinética durante el crecimiento de las capas finas de BaTiO_3 . Hemos conseguido crecimiento epitaxial de BaTiO_3 en una ventana amplia de parámetros de depósito, pudiendo seleccionar la orientación del eje polar, y teniendo los parámetros una gran influencia en el *strain* del eje polar del BaTiO_3 (con valores incluso superiores al 2 %) y en las propiedades ferroeléctricas. La flexibilidad de esta ingeniería de *strain* evita las limitaciones de los métodos convencionales de ingeniería de *strain* basados en la selección del sustrato: puede usarse con capas sobre un sustrato determinado incluidos $\text{Si}(001)$ y perovskitas, y su uso no está restringido a capas ultra delgadas. Hemos investigado también el papel de las interfaces con los electrodos, en una serie de condensadores de BaTiO_3 con diferentes electrodos. En este estudio hemos determinado la influencia de los electrodos en la polarización ferroeléctrica, la corriente de fuga y el campo de *imprint*.

La tesis incluye un estudio detallado del crecimiento epitaxial, mediante láser pulsado, de $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ sobre sustratos de $\text{SrTiO}_3(001)$ usando $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ como electrodo inferior. Hemos determinado la formación de fases cristalinas y las propiedades de las capas en una amplia ventana de crecimiento incluyendo temperatura de sustrato, presión de oxígeno y espesor. Con ello hemos encontrado las condiciones en las que se estabiliza la fase polar ortorrómbica en las capas de $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Esta fase presenta, en todas las condiciones en que se obtiene, orientación fuera del plano (111), mientras que su cantidad relativa respecto a la fase no polar monoclinica y la deformación de red dependen de los parámetros de crecimiento y del espesor. Seleccionando adecuadamente los parámetros de crecimiento y el espesor se obtienen capas de $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ con baja corriente de fuga y polarización remanente de hasta $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sin necesidad de procesos de *wake-up*. Hemos observado que el campo coercitivo depende potencialmente del espesor con un exponente $-2/3$, una dependencia comunmente observada en perovskitas ferroeléctricas pero observada por primera vez en ferroeléctricos basados en HfO_2 en esta tesis. Finalmente hemos abrodado la integración epitaxial sobre $\text{Si}(001)$ de capas de $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ en una estructura de condensador. Capas epitaxiales de $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, de alta calidad y orientación (111), se han crecido sobre $\text{Si}(001)$ usando como *buffer layers* la heteroestructura $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ o la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$. Las propiedades ferroeléctricas son excelentes, incluyendo polarización remanente superior a $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y resistencia a la fatiga (superior a 10^{10} ciclos) y retención más allá de 10 años.

Ferroelectrics are widely used materials for nonvolatile memories and other various devices due to their promising characteristics such as low power consumption, high switching speeds and non-volatility. However, the Pb-containing in most commercial devices of ferroelectrics is a major concern. Also, cell size of the commercial ferroelectric memories cannot be scaled down. Therefore, alternative ferroelectric materials are needed. In this thesis, we investigated two different lead free ferroelectric materials – barium titanate (BaTiO_3) and hafnium zirconium oxide ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$), aiming to grow epitaxial ferroelectric films integrated with Silicon.

We have developed a new strain engineering for integrating epitaxial BaTiO_3 films on Si using $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ buffer layers by pulsed laser deposition. The strategy is to control the deposition parameters (substrate temperature, oxygen pressure and growth rate) which can affect the balance between thermodynamics and kinetics during the growth of BaTiO_3 films. We show that epitaxial growth of the BaTiO_3 films with selectable polar axis orientation can be achieved in a broad deposition parameter window with a large impact on the lattice strain of the BaTiO_3 polar axis (exceeding 2% in films thicker than 100 nm) and ferroelectric properties. This flexible strain method overcomes the primary limitations of conventional substrate-based strain engineering: it can be applied to films on specific substrates including Si(001) and perovskites, and it is not restricted to ultrathin films. Then, we investigated the role of electrode-interfaces in a series of BaTiO_3 capacitors using different electrodes (perovskite metallic oxides $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ and LaNiO_3 and noble metal Pt). The impact of the electrodes on the electrical properties such as ferroelectric polarization, leakage and imprint field of epitaxial BaTiO_3 films was determined.

We also present a detailed study of epitaxial growth of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ on SrTiO_3 substrate buffered with $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ electrode by pulsed laser deposition. The growth window of deposition temperature, oxygen pressure and film thickness is mapped and the polar orthorhombic phase with (111) orientation can be stabilized in the $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films. We find that the growth parameters and thickness determine the relative amount of orthorhombic phase and its lattice strain, permitting the control of the structural and functional properties. Through selection of deposition parameters and film thickness, the electrical properties can be tailored with low leakage and high remnant polarization up to $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ without the need of wake-up. The coercive field – thickness^{-2/3} scaling, often observed in ferroelectric perovskites, is reported for the first time for ferroelectric hafnia films. Then, we investigated the epitaxial integration of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ film in a capacitor heterostructure on Si(001). High quality (111)-oriented $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films have been successfully integrated on Si with $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ or simpler $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ buffer layers, presenting robust ferroelectric properties, including the remnant polarization above $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. The notable endurance (above 10^{10} cycles) and long retention (over 10 years) either on $\text{SrTiO}_3(001)$ or Si(001) are also reported.